(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-152441

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	FI							
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00							
B05D 7/14		B05D 7/14	F						
C 0 9 D 5/00		CO9D 5/00	С						
7/12		7/12	Z						
// C08G 65/08		C 0 8 G 65/08							
		審査請求 有 請求項の数4 OL (全 14 頁)							
(21)出願番号	特願平9-320665	(71)出願人 000001409							
		関西ペイン	/ト株式会社						
(22)出願日	平成9年(1997)11月21日	兵庫県尼姆	奇市神崎町33番1号						
		(72)発明者 高見 誠司	7						
		神奈川県平	型球市東八幡 4丁目17番1号 関						
		西ペイント	株式会社						
		(74)代理人 弁理士 小	田島平吉 (外3名)						
		1							

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型缶用塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 加工性、密着性、硬度、湯中硬度、及びレベリング性などの塗膜外観に優れた塗膜を形成できる、缶被覆用途に適した紫外線硬化型塗料を得る。

【解決手段】 (A)分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10~85重量部、(B)特定の構造を有するオキセタン環を有する化合物5~60重量部、(C)分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を有する化合物5~60重量部及び(D)分子中にオキセタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物5~60重量部と、化合物(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量100重量部に対して、

(E)紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01~20重量部、を含有する紫外線硬化型缶用塗料組成物及びこの塗料組成物を塗装し、紫外線を照射して硬化させてなる塗装金属缶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10~85重量部、(B)下記式〔1〕

【化1】

〔式中、R¹ は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素 10原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アリール基、フリル基又はチエニル基であり、R² は炭素原子数2~12のアルキル基もしくはアルケニル基、アリール基、アラルキル基、又は下記式〔2〕

$$-(R^3O)_k - (R^4O)_m - (R^5O)_n - R^6$$
 [2]

(式中、R³ はエチレン基、R⁴ はプロピレン基、R⁵ はブチレン基、R⁶ は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、kは0~6の整数、mは0~6の整数、nは0~6の整数であり、かつkとmとnとの合計は1~6の整数である)で示されるエーテル基である〕で表されるオキセタン環を有する化合物5~60重量部、(C)分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を有する化合物5~60重量部及び(D)分子中にオキセタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物5~60重量部と、化合物(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量100重量部に対して、

(E)紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重 30合開始剤O.01~20重量部、を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項2】 さらに、潤滑性付与剤を(A)、

(B)、(C)及び(D)成分の合計量100重量部に対して0.01~10重量部含有することを特徴とする請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 さらに、グリシジル基含有重合性不飽和 モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体 であり、分子中にグリシジル基を少なくとも1個有しか つガラス転移温度が30℃以上である共重合体を、

(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計量100 重量部に対して1~50重量部含有することを特徴とす る請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一項に記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射によって硬化させることができる、加工性、密着性、硬度、湯中硬度などの塗膜性能に優れ、レベリング性などの塗膜外観に優れた塗膜を形成することのできる紫外線硬化型 缶用塗料組成物、及びこの組成物を使用した塗膜金属缶の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、 紫外線硬化型塗料組成物としては、エポキシ基やビニル 基を有するカチオン重合性化合物及び紫外線照射により カチオンを発生するカチオン重合開始剤を含有するカチ オン重合型塗料と、ラジカル重合性不飽和基を有するラ ジカル重合性化合物及び紫外線照射によりラジカルを発 生するラジカル重合開始剤を含有するラジカル重合型塗 料などが知られている。しかしながら、ラジカル重合型 塗料は、硬化速度が比較的速いという特徴がある反面、 素材への密着性、加工性が不十分であり、また、酸素に よる硬化阻害があるため、表面の硬化性に劣り、特に薄 膜(2~8μ)での使用に際しては窒素封入などの設備 が必要であるという問題点がある。一方、カチオン重合 型塗料は、ラジカル重合型塗料と比較して、素材への密 着性、加工性が良好であり、また、窒素封入などの設備 も必要としないなどの利点がある反面、硬化速度が遅い ために、塗膜性能、特に塗膜外観、耐レトルト性が不十 分であるという問題点がある。

【0003】また、いずれの重合系も低照射量による紫外線照射では硬化性が不十分であるという問題がある。 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、窒素封入などの設備を必要としないで薄膜で、かつ低照射量での紫外線照射により硬化することができ、缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度などの塗膜性能に優れ、レベリング性などの塗膜外観に優れた塗膜を形成することができ、しかも紫外線照射後の後加熱後、優れた湯中硬度を示す塗膜を形成することができる紫外線硬化型塗料組成物を得ることを目的に、鋭意研究を行った。その結果、今回、脂環式エポキシ化合物と、オキセタン環含有化合物と、カチオン重合開始剤とを所定量配合することにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、(A)分子中に脂環式 エポキシ基を有する化合物10~85重量部、(B)下 記式〔1〕

[0006]

【化3】

$$\begin{array}{c}
O\\
CH_2O-R^2
\end{array}$$

50 【0007】〔式中、R1 は水素原子、フッ素原子、炭

素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアル キル基、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは 環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、ア ラルキル基、フリル基又はチエニル基であり、R2 は炭 素原子数2~12のアルキル基もしくはアルケニル基、 アリール基、アラルキル基、又は下記式〔2〕

[0008]

【化4】

$$-(R^3O)_k - (R^4O)_m - (R^5O)_n - R^6$$
 [2]

【0009】(式中、R3 はエチレン基、R4 はプロピ 10 レン基、R5 はブチレン基、R6 は炭素原子数1~12 のアルキル基を表し、kは0~6の整数、mは0~6の 整数、nは0~6の整数であり、かつkとmとnとの合 計は1~6の整数である)で示されるエーテル基であ る〕で表されるオキセタン環を有する化合物5~60重 量部と、(C)分子中に1個のオキセタン環及び水酸基 を有する化合物5~60重量部及び(D)分子中にオキ セタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環と エポキシ基とを有する化合物5~60重量部と、化合物 部に対して、(E)紫外線照射によりカチオンを発生す るカチオン重合開始剤0.01~20重量部、を含有す ることを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供 するものである。

【0010】また、本発明は、上記の紫外線硬化型缶用 塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこ* *れらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射 して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法 を提供するものである。

[0011]

(3)

【発明の実施の形態】本発明組成物は、紫外線照射によ ってカチオン重合を起こして硬化可能な塗料組成物であ り、以下にこの組成物における各成分について説明す

【0012】分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物 (A)

分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物(A)〔以 下、「エポキシ化合物(A)」と略称することがある〕 としては、分子中に脂環式エポキシ基を1個以上、好ま しくは1~2個有する化合物であれば特に制限なく使用 することができ、具体例として、ジシクロペンタジエン ジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジ(3,4-エ ポキンシクロヘキシル) アジベート、(3,4-エポキ シー6-メチルシクロヘキシル)メチルー3、4-エポ キシー6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エ (A)、(B)、(C)及び(D)の合計量100重量 20 チレン-1,2-ジ(3,4-エポキシシクロヘキサン カルボン酸)エステル及び下記式〔3〕~〔5〕で示さ れる化合物などを挙げることができる。これらの化合物 は単独で又は2種以上組合わせて使用することができ る。

> [0013] 【化5】

【0014】式中、R7 は水素原子、エポキシ基を有し ていてもよい炭素原子数1~8のアルキル基又はエポキ シ基を有していてもよい炭素原子数1~12のアシル基 を表し、R8 は炭素原子数1~6のアルキレン基を表 ※ ※し、nは0~15の整数を表す、 [0015] 【化6】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

【0016】式中、2個の R^9 は同一又は異なり、それ 40★素原子数1~4のアルキル基を表す。 ぞれ炭素原子数1~6のアルキレン基を表し、mは0~ 25の整数を表す、

[0017] 【化7】

【0018】式中、R10は炭素原子数1~6のアルキレ ン基を表し、3個のR¹¹は同一又は異なり、それぞれ炭★50 ルキルなどの有機基を表す)であり、その具体例として

【0019】上記式〔3〕において、R7 が表しうるア ルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具 体例としては、メチル、エチル、n-もしくはi-プロ ピル、n-、i-もしくはt-ブチル、オクチル、シク ロヘキシル基などが挙げられ、エポキシ基を有するアル キル基の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキ シルメチル基などを挙げることができる。R⁷が表しう るアシル基は式RCOの基(ここでRは水素原子又はア ルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アラ

は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチロイル、オクタノイル、ラウロイル、アクリロイル、メタクリロイル基、ベンゾイル基などが挙げられ、エポキシ基を有するアシル基の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボニル基などを挙げることができる。R が表しうるアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1,2-もしくは1,3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。

【0020】しかして、上記式〔3〕で示される化合物 の代表例としては、nがOであるものとして、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシク ロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロ ヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロ ヘキシルメチルメタクリレート、3,4-エポキシシク ロヘキシルメチルアルコール、ジ(3,4-エポキシシ クロヘキシルメチル) エーテルなどを挙げることがで き、また、nが1~15、好ましくは1~6の整数であ るものとして、nが1~15のいずれの整数において も、R7 が水素原子でありかつR8 がメチレン基である 場合、R7 が3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボニ ル基でありかつ⁸ がメチレン基である場合、R⁷ がアク リロイル基でありかつR®がメチレン基である場合、及 びR7 がメタクリロイル基でありかつR8 がメチレン基 である場合の化合物を挙げることができる。

【0021】前記式〔4〕において、R⁹が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1,2-もしくは1,3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。しかして、上記式〔4〕で示 30される化合物の代表例としては、2個のR⁹がいずれも1,2-エチレン基でありかつmが0~25の整数である場合の化合物を挙げることができる。

【0022】前記式〔5〕において、 R^{10} が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1、2-もしくは1、3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。しかして、上記式〔5〕で示される化合物の代表例としては、 R^{10} がエチレンでありかつ3個の R^{11} がいずれもメチル基である場合の化合物、 R^{10} が1、2-もしくは1、3-プロピレン基でありかつ3個の R^{11} がいずれもメチル基である場合の化合物などを挙げることができる。

【0023】以上に述べた分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物のうち、特に好適なものとしては、3,4ーエポキシシクロヘキシルメチルー3,4ーエポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4ーエポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3,4ーエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン又は下記式

[0024]

【化8】

もしくは

$$\bigcap_{O} -(CH_2)_2 - \bigcap_{i=0}^{CH_3} - \bigcap_{i=0}^{CH_3} (CH_2)_2 - \bigcap_{O} O$$

【0025】で示される化合物を挙げることができる。 【0026】式〔1〕で表されるオキセタン環を有する 化合物(B)

本発明組成物において使用されるオキセタン環を有する 化合物(B)は、オキセタン環

[0027]

【化9】

$$(\diamondsuit)$$

【0028】を分子中に1個有する下記式〔1〕で表される化合物である。

[0029]

【化10】

【0030】〔式中、R¹ は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アリール基、フリル基又はチエニル基であり、R² は炭素原子数2~12のアルキル基もしくはアルケニル基、アリール基、アラルキル基、又は下記式〔2〕

[0031]

【0032】(式中、R³ はエチレン基、R⁴ はプロピ 40 レン基、R⁵ はブチレン基、R⁶ は炭素原子数1~12 のアルキル基を表し、kは0~6の整数、mは0~6の整数、nは0~6の整数であり、かつkとmとnとの合計は1~6の整数である)で示されるエーテル基である。〕

上記式〔1〕において、R¹ は水素原子、フッ素原子、 炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のア ルキル基(例えば、メチル、エチル、nーもしくはiー プロピル、nー、iーもしくはtーブチル、ペンチル、 ヘキシル、シクロヘキシル基など)、炭素原子数1~6 50 の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基(例え ば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフル オロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、パーフ ルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブ チル、パーフルオロヘキシル基など)、アリル基、アリ ール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリ ル基など)又はアラルキル基(例えば、ベンジル、フェ ネチル基など) を表し; R2 は炭素原子数2~12のア ルキル基(エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、 i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチ ル、デシル、ドデシル、シクロヘキシル基など)、炭素 10 原子数2~12のアルケニル基(例えば、アリル基な ど)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリ ル、キシリル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジ ル、フェネチル基など)又は上記式[2]で表される基 である。

【0033】上記式〔2〕で表される基は、エチレンオ キシ、プロピレンオキシ又はブチレンオキシ基を有し、 その末端が、炭素原子数1~12のアルキル基R6にて 封鎖されたものである。

キル基としては、メチル、エチル、n-もしくはi-プ ロピル、nー、iーもしくはtーブチル、ペンチル、ヘ キシル、オクチル、デシル、ドデシル、シクロヘキシル 基などを挙げることができる。

【0035】R1としては、なかでもエチル基が好適で ある。

【0036】<u>分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を</u> 有する化合物(C)

本発明塗料組成物において使用される化合物(C)は、 カチオン重合開始剤の存在下に紫外線照射によって開環 30 重合しうるオキセタン環を分子中に1個有し、かつ水酸 基を少なくとも1個、好ましくは1個有する化合物であ れば特に制限なく使用でき、具体例として、例えば下記 式〔6〕で表される化合物を挙げることができる。

[0037]

【化12】

【0038】上記式〔6〕において、R1 は前記式 〔1〕におけると同じ意味を有し; R12は水素原子又は 水酸基を有する有機基を表す。

【0039】上記R1 としては、なかでもエチル基が好 適である。

【 0 0 4 0 】 R¹²が表しうる水酸基を有する有機基とし ては、水酸基を有し、かつ水酸基以外に、O、S、N及 びFから選ばれる少なくとも1個の異種原子及び/又は シロキサン結合を含有していてもよい、炭素原子数 1~ 30の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の1価の炭化水素 50 基が挙げられる。

【0041】より具体的に、R12が表しうる水酸基を有 する有機基としては、2-ヒドロキシエチル、2-ヒド ロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシープ ロピル、2-ヒドロキシー3-ブトキシープロピル基又 は下記式

8

[0042]

【化13】

【0043】で表される基などが挙げられる。

【0044】R12としては、なかでも水素原子が好適で ある。

【0045】化合物(C)の具体例としては、3-メチ ルー3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチルー3 ーヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-

(2'-ヒドロキシエチル)オキシメチルオキセタン、 【0034】R⁶ で表される炭素原子数1~12のアル 20 3-エチル-3-(2´-ヒドロキシ-3´-フェノキ シプロピル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3 -(2´ーヒドロキシー3´ープトキシプロピル)オキ シメチルオキセタンなどを挙げることができる。これら のうち、特に3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセ タンが好適である。

> 【0046】分子中にオキセタン環を少なくとも2個又 <u>はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物(D)</u> 本発明組成物において、(D)成分となりうる分子中に オキセタン環を2個以上有する化合物〔以下、ポリオキ セタン化合物と略称する〕としては、分子中にオキセタ ン環を2個以上有する化合物であれば特に制限なく使用 でき、具体例として、例えば下記式〔7〕で表される化 合物を挙げることができる。

[0047]

$$\begin{pmatrix}
1 & 4 \\
0 & R^{13}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2-Z-\\
p
\end{pmatrix}$$
R¹³
[7]

【0048】上記式〔7〕において、R1 は前記式 〔1〕におけると同じ意味を有し、R13はpの値に対応 する価数を有する2~4価の有機基を表し、2は酸素原 子又は硫黄原子を表し、pは2~4の整数である。

【0049】R13が表しうる2~4価の有機基として は、O、S、N及びFから選ばれる少なくとも1個の異 種原子及び/又はシロキサン結合を含有していてもよ い、炭素原子数1~30の直鎖状、分岐鎖状もしくは環 状の2~4価の炭化水素基が挙げられる。

【0050】より具体的にR13が表しうる2価の基とし

9

ては、例えば、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基(特に、メチレン、エチレン、1,2-もしくは1,3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基など炭素原子数1~15のアルキレン基)、炭素原子数4~30、好ましくは4~8のポリ(アルキレンオキシ)基(例えば、ポリ(エチレンオキシ)、ポリ(プロピレンオキシ)基など)、フェニレン基、キシリレン基、下記式〔8〕及び〔9〕

(0051) (化15) -CH₂ (8)

【0052】式中、R¹⁴はO、S、CH₂、NH、S O、SO₂、C(CF₃)₂又はC(CH₃)₂を表す、 【0054】式中、R¹⁵は炭素原子数1~6のアルキレン基、アリーレン基又は直接結合を表す、で示される基、アルキレン基とアルキレン基とが(ポリ)シロキサン鎖で結合された炭素原子数2~30、好ましくは2~6の基(例えば、該アルキレン基がエチレン又はプロピレン基であり、(ポリ)シロキサン鎖の分子量が130~15,000、特に130~500のもの、好ましくは下記式〔10〕で示されるもの)などが挙げられる。【0055】

【化17】

$$-(CH2)i - \begin{bmatrix} CH3 & CH3 & CH3 & CH2 & CH2 & CH2 & CH2 & CH2 & CH2 & CH3 & CH3$$

【0056】式中、kは1~6の整数を表し、1は2又は3である。

【0057】さらに、 R^{13} が表しうる3又は4価の基としては、例えば、下記式〔11〕~〔14〕

[0058]

【化18】

** 【0059】式中、 R^{16} は炭素原子数 $1\sim$ 6 のアルキル基、例えばエチル基を表す、

【0060】 【化19】

 R^{17} — $CH_3 - Si - CH_3$ $CH_3 O CH_3$ $-R^{17} - Si - O - Si - O - Si - R^{17}$ $-R^{17} - Si - O - Si - CH_3$ $-R^{17} - CH_3$ $-R^{17} - CH_3$

【0061】式中、4個のR¹⁷は同一又は異なり、それ ★【0062】 ぞれ炭素原子数1~6のアルキレン基、例えばエチレン 【化20】 基を表す、 ★50

【0063】式中、2個のR18は同一又は異なり、それ ぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数1~6のアルキ 10 る。 ル基、炭素原子数1~6のフルオロアルキル基、アリル 基、アリール基、フリル基又はチエニル基を表す、で示 される基などが挙げられる。

【0064】前記式〔7〕において、R13が表しうる2 ~4価の有機基のうち、2価の基が好適であり(すなわ ち、pは2が好適であり)、なかでも、メチレン、エチ レン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレンなどの炭素原 子数1~6のアルキレン基; p-キシリレン基; 下記式 [0065]

【化21】

【0066】で示される基が好適である。

CH₃ _CH2O-(CH2)3-[16]

20

【0073】式中、sは25~200の整数を表す。 【0074】さらに、本発明組成物において、(D)成 分となりうる分子中にオキセタン環とエポキシ基とを有 する化合物(以下、エポキシ含有オキセタン化合物とい う)は、分子中にオキセタン環とエポキシ基とををれぞ れ1個ずつ有する、好ましくは分子量が1,000未満 の化合物を包含し、具体例には、例えば下記式〔18〕※50

*【0067】前記式〔7〕において、2としては0が好

1 2

適であり、R1 としては、水素原子、メチル基又はエチ ル基が好適である。

【0068】前記式〔7〕で示される化合物の代表例と しては、ZがOであり、R1 がエチル基であり、かつR 13が1,4-テトラメチレン基、ドデカメチレン基、o -、m-もしくはp-キシリレン基、あるいはR15がエ チレン基である上記式〔9〕の基又は上記式〔10〕の 基である場合の式〔7〕の化合物を挙げることができ

【0069】ポリオキセタン化合物としては、前記式 〔7〕で表される化合物のほかに、下記式〔15〕、 〔16〕又は〔17〕で示される化合物を挙げることが できる。

[0070]

【化22】

【0071】式中、2個のR1は同一又は異なり、それ ぞれ前記と同じ意味を有し、特にエチル基が好適であ る。

[0072]

【化23】

※で示される化合物を挙げることができる。

[0075]

【0076】式中、R19はエポキシ基含有基を表し、R 1 は前記と同じ意味を有する。

【0077】エポキシ含有オキセタン化合物の代表例と しては、上記式〔18〕において、R1 がエチル基であ りかつR19がグリシジル基又は3,4-エポキシシクロ ヘキシルメチル基である場合の化合物が挙げられる。

【0078】<u>カチオン重合開始剤(E)</u>

本発明において使用されるカチオン重合開始剤(E) は、紫外線照射によってカチオンを発生して重合を開始 させる化合物であり、例えば、下記式(I) \sim (XV)で 10 示されるヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフル オロヒドロキシアンチモネート塩、ヘキサフルオロホス フェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩及びその他 のカチオン重合開始剤を挙げることができる。

[0079] Ar₂ I⁺ · X⁻ (I)

式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表し、X - はPF6-、SbF6-、AsF6-又は下記式で表される B (C6 F5)4-を表す、

[0080]

【化25】

[0081] Ars St · X-(II)

式中、Ar及びX-は上記と同じ意味を有する、

[0082]

【化26】

$$(\mathbb{R}^{20})_{r} = \mathbb{N}_{2}^{+\bullet} X^{-}$$

【0083】式中、 R^{20} は炭素数 $1\sim12$ のアルキル基 40 は前記式(I)における場合と同じ意味を有する、 又は炭素数1~12のアルコキシ基を表し、rは0~3 の整数を表し、X- は上記と同じ意味を有する、

[0084]

【化27】

$$S^{+}-S-S-V$$

14

【0085】式中、Y-はPF6-、SbF6-、AsF6-又はSbF5(OH)-を表す、

[0086]

【化28】

【0087】式中、X- は前記式(I)における場合と 同じ意味を有する、

[0088]

【化29】

$$\bigcirc -C - CH_2 - S + \bigcirc \cdot X$$
 (VI)

【0089】式中、X-は前記式(I)における場合と 同じ意味を有する、

[0090]

20 【化30】

【0091】式中、X- は前記式(I)における場合と 同じ意味を有する、

[0092]

【化31】

30

$$R^{22}$$
 I
 $R^{21}-S^{+} \cdot X^{-}$ (VIII)

【0093】式中、R21は炭素原子数7~15のアラル キル基又は炭素原子数3~9のアルケニル基を表し、R 22は炭素原子数1~7の炭化水素基又はヒドロキシフェ ニル基を表し、R²³は酸素原子又は硫黄原子を含有して いてもよい炭素原子数1~5のアルキル基を表し、X⁻

[0094]

【化32】

20

【0095】式中、R24及びR25はそれぞれ独立に炭素 数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキ シ基を表す、

*【0097】式中、R24及びR25は上記と同じ意味を有 する、

[0098] 【化34】

[0096]

【化33】

(XI)

(XIII)

【0099】カチオン重合開始剤(E)としては市販品 を使用することもでき、市販品としては、例えば、サイ ラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同U VI-6990(以上、いずれも米国、ユニオンカーバ イド社製)、イルガキュア264(チバガイギー社 製)、CIT-1682(日本曹達(株)製)などを挙 げることができる。

【0100】以上に述べたカチオン重合開始剤のうち、 毒性、汎用性などの観点から、ヘキサフルオロホスフェ ートアニオン (PF6⁻)を有する化合物が好ましい。 【0101】本発明組成物において、エポキシ化合物 (A)とオキセタン環を有する化合物(B)と水酸基を 有するオキセタン化合物(C)とポリオキセタン化合物 又はエポキシ含有オキセタン化合物(D)との配合割合 は、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計100重 量部中、(A)/(B)/(C)/(D)の固形分重量 部で、10~85/5~60/5~60/5~60であ り、好ましくは20~70/10~40/10~40/ 10~40である。

【0102】(A)成分の配合割合が、10重量部より 小さくなると硬化速度が遅くなり、塗膜外観、耐レトル ト性、耐スリキズ性が低下し、一方、(A)成分の配合 割合が85重量部より大きくなると硬化速度が遅くな り、塗膜外観、耐レトルト性、塗膜の硬度、耐スリキズ 性が低下する。(B)成分の配合割合が5重量部より小 さくなると塗膜の密着性及び塗料のレベリング性が低下 し、一方、(B)成分の配合割合が60重量部より大き くなると硬化性、塗膜の硬度、耐レトルト性が低下す る。(C)成分の配合割合が5重量部より小さくなると 塗膜の密着性が低下し、一方、(C)成分の配合割合が 60重量部より大きくなると水酸基が多くなりすぎて硬 化性、塗膜の硬度、耐レトルト性が低下する。(D)成 分の配合割合が5重量部より小さくなると硬化速度が遅 くなり、塗膜外観、耐レトルト性、塗膜の硬度、耐スリ キズ性が低下し、一方、(D)成分の配合割合が60重 量部より大きくなると塗膜の密着性が低下する。

【0103】本発明組成物において、カチオン重合開始 剤(E)の配合量は、(A)、(B)、(C)及び (D) 成分の合計量100重量部に対して0.01~2 オン重合開始剤(C)の配合量が0.01重量部未満で はカチオンの発生量が少なくカチオン重合による硬化反 応が十分に進まなくなり、一方、20重量部を超えて配 合してもカチオン重合をさらに効率的に進める効果はな くコスト高となり、また光透過性が不良となり均一な硬 化ができなくなる場合がある。

【0104】本発明の塗料組成物には、必須成分である 上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分以 外に、必要に応じて、潤滑性付与剤; 増感剤; 硬化を著 しく阻害しない量の着色顔料、体質顔料などの顔料類、

18

染料;ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹 脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ 樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂; 有機樹脂微粒子;溶剤などを配合することができる。 【0105】上記潤滑性付与剤は、得られる塗膜の潤滑 性を向上させる目的で配合されるものであり、例えば、 ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪 酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワ ックス、ポリオレフィンワックス、動物系ワックス、植 物系ワックスなどのワックス類を挙げることができる。 【0106】上記脂肪酸エステルワックスの原料となる ポリオール化合物としては、エチレングリコール、ジエ チレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエ チレングリコール、1,3-又は1,4-ブタンジオー ル、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオー ル、グリセリン、ジ又はそれ以上のポリグリセリン、ト リメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペン タエリスリトールなどを挙げることができる。これらの うち、1分子中に3個以上の水酸基を有するポリオール 化合物が好ましく、なかでもポリグリセリン、トリメチ ロールプロパン、ペンタエリスリトールが好適である。 【0107】上記脂肪酸エステルワックスのもう一方の 原料となる脂肪酸としては、飽和又は不飽和の脂肪酸を 挙げることができ、炭素原子数6~32の脂肪酸である ことが好ましい。好適な脂肪酸の具体例としては、カプ リル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリ スチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、 ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などの 飽和脂肪酸;カプロレイン酸、ウンデシレン酸、パルミ トレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エ レオステアリン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リカン 酸、リシノール酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸を 挙げることができる。

【0108】脂肪酸エステルワックスとしては、上記ポ リオール化合物の水酸基の数の少なくとも1/3が脂肪 酸でエステル化されたものが好ましい。

【0109】シリコン系ワックスとしては、例えば、B YK-300、BYK-320、BYK-330(以 上、BYK Chemie (ビック ケミー)社製〕、 0重量部、好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量部である。カチ 40 シルウェットレー77、シルウェットレー720、シル ウェットレー7602〔以上、日本ユニカー(株) 製〕、ペインタッド29、ペインタッド32、ペインタ ッドM〔以上、ダウ コーニング社製〕、信越シリコー ンKF-96〔信越化学社製〕などが挙げられ、また、 フッ素系ワックスとしては、例えば、シャムロックワッ クスSST-1MG、シャムロックワックスSST-3、シャムロックワックス フルオロスリップ231 〔以上、シャムロック ケミカルズ社製〕、POLYF LUO(ポリフルオ)120、同150、同400(マ 50 イクロ パウダーズ社製〕などが挙げられる。

のモノマーと共重合可能なその他の重合性不飽和モノマ - (以下、「他のモノマー」と略称することがある)を

【0110】ポリオレフィンワックスとしては、例え ば、シャムロックワックスS-394、シャムロックワ ックスS-395〔以上、シャムロック ケミカルズ社 製〕、ヘキストワックスPE-520、ヘキストワック スPE-521 [以上、ヘキスト社製]、三井ハイワッ クス〔三井石油化学工業社製〕などが挙げられ、さら に、動物系ワックスとしては、例えば、ラノリン、蜜ろ うなどが挙げられ、植物系ワックスとしては、例えば、 カルナウバワックス、水ろうなどが挙げられる。

は2種もしくはそれ以上を組合せて使用することができ る。潤滑性付与剤の配合量は、(A)、(B)、(C) 及び(D)成分の合計量100重量部に対して、通常1 ○重量部以下、好ましくは○. 1~5重量部、さらに好 ましくは0.5~3重量部の範囲内とすることができ

【0112】上記潤滑性付与剤のうち、シリコン系ワッ クスは、塗装硬化後レトルト処理前における潤滑付与性 に優れており、また、脂肪酸エステルワックスは、塗装 硬化しレトルト処理後における潤滑付与性に優れてい る。したがって、シリコン系ワックス及び脂肪酸エステ ルワックスから選ばれる少なくとも1種を配合すること が好ましい。なかでも(A)、(B)、(C)及び (D) 成分との合計量100重量部に対して、シリコン 系ワックス〇. 〇1~5重量部と脂肪酸エステルワック ス0.1~5重量部とを併用すると、レトルト処理前後 における潤滑付与性に優れた塗膜とすることができる。 【0113】前記増感剤は、紫外線による硬化性をさら に向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ピ レン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサント ン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビンなどを 挙げることができる。この増感剤は配合量は、(A)、 (B) (C)及び(D)成分との合計量100重量部 に対して、通常10重量部以下、好ましくは3重量部以 下の範囲内で使用される。

【0114】また、改質樹脂を配合する場合には、該改 質樹脂は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合 計量100重量部に対して、通常0.1~50重量部、 特に5~20重量部の範囲内で使用することが好まし ジエン樹脂が塗膜の加工性、密着性などの改良に特に効 果的である。

【0115】また、分子中にグリシジル基を少なくとも 1個有し、かつガラス転移温度が30℃以上、好ましく は50~135℃である共重合体を使用することによ り、得られる塗膜の湯中硬度を向上させることができ る。

【0116】上記共重合体は、例えば、グリシジル基含 有重合性不飽和モノマー(以下、「グリシジルモノマ ー」と略称することがある)及び必要に応じて、これら 50 る。

共重合することにより得ることができる。 【0117】上記グリシジルモノマーとしては、グリシ ジル基を含有する重合性不飽和モノマーであれば特に制 限なく使用することができるが、その代表例として、グ リシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メ チルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタク リレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジ 【0111】以上に述べた如き潤滑性付与剤は単独で又 10 ルエーテルなどを挙げることができる。これらのうち、 グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが、 好適に使用される。

20

【0118】上記グリシジルモノマーと共重合可能な他 のモノマーは、得られる共重合体の目的とする性能など に応じ、必要に応じて適宜使用されるモノマーであり、 例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、 エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-、i -又はt-ブチルアクリレート、n-、i-もしくはt ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキ 20 シルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチル メタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタ クリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタ クリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキ シルメタクリレートなどの如きアクリル酸又はメタクリ ル酸の炭素数1~24のアルキル又はシクロアルキルエ ステル: 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒド ロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピル アクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレー ト、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキ 30 シブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリ ル酸の炭素数1~8のヒドロキシアルキルエステル;ア クリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ク ロトン酸などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸; アクリルアミド、メタクリルアミド、Nーメチルアクリ ルアミド、N-エチルメタクリルアミド、ジアセトンア クリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メ チロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリ ルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのア クリルアミドもしくはメタクリルアミド又はこれらの誘 い。改質樹脂としては、なかでも、エポキシ化ポリブタ 40 導体;スチレン、ビニルトルエン、αーメチルスチレン などの芳香族ビニル単量体;プロピオン酸ビニル、酢酸 ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニ ルピバレート、ベオバモノマー(シェル化学社製、分岐 脂肪酸のビニルエステル)、サイラプレーンFMO71 1、同FMO721、同FMO725(以上、いずれも チッソ社製、末端にメタクリロイル基を有するポリジメ チルシロキサンマクロモノマー) などのその他のビニル 単量体を挙げることができる。これらのモノマーのう ち、スチレン、メチルメタクリレートが特に好適であ

【0119】上記共重合体は、上記グリシジルモノマー 及び必要に応じて他のモノマーからなるモノマー成分 を、例えばラジカル重合開始剤の存在下又は不存在下 に、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などのそ れ自体既知の重合方法にて重合することにより得ること ができる。上記共重合体は、数平均分子量が一般に1、*

*000~100,000、特に2,000~50,00 0の範囲内にあることが好適である。

【0120】上記共重合体の重合における各モノマー成 分の配合割合は、モノマー成分合計量100重量部に対 し、以下の範囲内にあることが好適である。

[0121]

グリシジルモノマー:10~100重量部、好ましくは20~80重量部 他のモノマー :0~90重量部、好ましくは20~80重量部。

【0122】上記共重合体において、グリシジル基の濃 度は、一般に0.1~7.0当量/kg、特に0.2~ 5. 0 当量/kgの範囲内にあることが好ましい。

【0123】上記共重合体の重合において、他のモノマ ーとして、サイラプレーンFMO721などのポリジメ チルシロキサンマクロモノマーを使用することにより、 得られる塗膜のレベリング性や、レトルト処理後におけ る塗膜の滑性を向上させることができる。

【0124】前記有機樹脂微粒子としては、粒子径が5 ○~500nmの範囲内の有機樹脂微粒子が好ましく、例 えば内部が3次元架橋したアクリル樹脂微粒子などを挙 げることができる。有機樹脂微粒子としては、有機重合 20 体を粉砕して微粒子化したもの;乳化剤の存在下に水中 でエマルジョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、 粉砕したもの; 高分子安定剤の存在下に有機溶剤中でデ ィスパージョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、 粉砕したものなどを挙げることができる。本発明の塗料 組成物に有機樹脂微粒子を配合することによって塗膜の 密着性及び加工性を改良することができる。有機樹脂微 粒子を配合する場合には、該有機樹脂微粒子の配合量 は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計量1 00重量部に対して、通常0.1~50重量部、特に1 30 ~10重量部の範囲内であることが好ましい。

【0125】塗料組成物

本発明の塗料組成物は、以上に述べた各成分を混合し、 均一な塗料組成物となるように撹拌することにより調製 することができる。例えば、各成分を混合し、必要に応 じて加温(例えば50℃程度)し、ディゾルバーなどの 撹拌機にて均一になるまで、例えば10分間程度撹拌す ることにより調製することができる。

【0126】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、 紫外線硬化性を有しており、ブリキ、アルミニウム、テ 40 は、エポキシ化合物(A)とオキセタン環を有する化合 ィンフリースチール、鉄、亜鉛、銅、亜鉛メッキ鋼板、 亜鉛と他の金属との合金メッキ鋼板などの金属缶に成型 加工される金属板(この金属板にはリン酸亜鉛処理やク ロメート処理などの化成処理が施されていてもよい); これらの金属板に、ポリエチレンテレフタレートなどの ポリエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなど のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹 脂、ポリ塩化ビニルなどの樹脂フィルムが積層されてな る樹脂フィルム積層金属板;又はこれらの金属板を成型 した金属缶に塗装し、紫外線を照射することによって硬※50 を形成することができる。したがって、本発明の塗料組

※化塗膜を形成することができる。塗装膜厚は、用途によ 10 って適宜選択することができるが、通常、乾燥塗膜厚と して約2~20μm、好ましくは約2~8μmの範囲内 とすることができる。

【0127】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、 例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装、ハケ塗り、 バーコート塗装、ローラー塗り、シルクスクリーン印刷 などの塗装法によって塗装することができる。塗膜が溶 剤を含有する場合には、塗装後、加熱などにより溶剤を 除去した後、塗膜は紫外線照射によって硬化されるが、 照射条件は塗装された塗料組成物の種類や膜厚などに応 じて適宜変えることができる。照射する紫外線の波長と しては、通常、200~600nmの範囲内が適当であ り、カチオン重合開始剤の種類などに応じて、感度の高 い波長を有する照射源を適宜選択して使用することがで

【0128】紫外線の照射源としては、例えば、高圧水 銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボ ンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げる ことができる。塗膜への照射条件は、通常、線量が10 ~1,000mJ/cm²、特に50~500mJ/cm²となる範 囲内が適している。

【0129】また、紫外線照射後、必要に応じて塗膜を 加熱してもよい。加熱によって塗膜中の未反応物の低減 及び紫外線照射による塗膜の硬化や成型加工によって発 生した塗膜の歪みの緩和を行うことができる。この加熱 によって塗膜の硬度や密着性の向上を行うことができる 場合がある。上記加熱は、通常、150~250℃の雰 囲気温度で1~30分間の条件で行うことができる。 [0130]

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物 物(B)と水酸基を有するオキセタン化合物(C)とポ リオキセタン化合物又はエポキシ含有オキセタン化合物 (D) とを被膜形成性樹脂成分として含有しており、カ チオン重合開始剤の存在下で、窒素封入などに設備を必 要とすることなく、低照射量の紫外線照射によっても効 率よくカチオン重合により硬化させることができ、薄膜 においても缶用塗料として必要とされる加工性、密着 性、硬度、湯中硬度などの塗膜性能に優れており、さら に、塗膜のレベリング性などの塗膜外観にも優れた塗膜

成物は、缶外面用の塗料として特に好適である。

[0131]

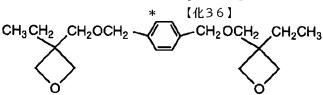
【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものとする。

【0132】実施例1

3, 4-xポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-xポキシシクロヘキサンカルボキシレート(表1中、「化合物A-1」と表示する) 40部、下記式

[0133]

【化35】



【0136】で表される化合物(表1中、「化合物Dー1」と表示する)20部、サイラキュアUVI-6990(米国、ユニオンカーバイド社製、PF6を有する光カチオン重合開始剤)6部、重合度10のポリグリセリンであるデカグリセリンエーテル(1分子中に水酸基を12個有する)1モルとラウリン酸10モルとを反応させてなる脂肪酸エステルワックスaを0.5部及びペインタッドM(ダウコーニング社製、シリコンワックス)0.2部を配合し、50℃に保持して20分間撹拌して紫外線硬化型缶用塗料組成物を得た。

【0137】実施例2~8及び比較例1~5

下記表1に示す配合とする以外、実施例1と同様に行い、各紫外線硬化型缶用塗料組成物を得た。

【0138】表1中における(註)は、それぞれ下記の 30 とおりの意味を表す。

【0139】(*1)化合物A-2:下記式で示される 脂環式エポキシ基を分子中に2個有する化合物。

[0140]

【化37】

【0141】(式中、nは、平均1を示す)

(*2) 化合物B-2:下記式で示されるオキセタン化合物。

[0142]

【化38】

【0143】(*3)化合物C-2:下記式で示される※50 したPET鋼板に、それぞれ乾燥膜厚が5μmとなるよ

CH₃CH₂ CH₂O(CH₂)₅CH₃

【0134】で表される化合物 (表1中、「化合物B-1」と表示する)20部、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (表<math>1中、「化合物C-1」と表示する)20部、下記式

10 [0135]

【0145】(*4)化合物D-2:下記式で示される エポキシ基含有オキセタン化合物。

[0146]

【化40】

【0147】(*5)共重合体-1:下記製造方法1により得た共重合体。

【0148】製造方法1

撹拌機及び冷却器を備えたフラスコに、トルエン500 部を仕込み、撹拌しながら95℃まで加温した。ついで同温度に保持しながら、この中に、グリシジルメタクリレート125部、スチレン375部及び2、2′ーアゾ40 ビスイソブチロニトリル50部を予め混合溶解した混合物を4時間かけて滴下し、重合を行った後、減圧蒸留によりトルエンを除去して共重合体-1を得た。得られた共重合体-1は数平均分子量約3、000、グリシジル基濃度1.8当量/kg、ガラス転移温度(Tg)85℃を有していた。

【0149】試験塗板の作成

上記実施例及び比較例で得た各塗料組成物を、厚さ 0.20mmのティンフリースチール板に厚さ 1 2 μm のホモ PET (ポリエチレンテレフタレート)シートを熱圧着 したPET 鋼板に、それぞれ乾燥膜厚が 5 μm となるよ

うに塗装し、紫外線照射をメタルハライドランプ(16 OW/cm)を用い、塗装板との距離10cmから、エネルギ 一線量が150mJ/cm²となるように行って塗膜を硬化さ せて試験塗板とした。

【0150】得られた各試験塗板について、下記の試験 方法に基づいて試験を行った。なお、湯中硬度以外の試 験は20℃で行った。

【0151】試験方法

<u>鉛筆硬度</u>:試験塗板の塗膜に、JIS K-5400 8.4.2(1990)に規定する鉛筆引っかき試験で 10 【0155】また、前記実施例及び比較例で得た各塗料 行った。評価はやぶれ法で行った。

【0152】<u>耐衝撃性 (デュポン式)</u>: JIS K-5 400 8.3.2(1990)に準じデュポン衝撃試 験機を用い試験塗板に塗膜面の反対側から、撃芯の直径 3/8インチ、落錘荷重500g、落錘高さ50cmの条 件で衝撃加工を行い、加工部をマイクロスコープで観察 し、以下の基準によって評価した。

[0153]

- ◎:クラックも塗膜の剥がれも全く見られない
- ○: わずかにクラックが見られるが塗膜の剥がれは見ら 20 ◎: 塗面にロール目が見られず、平滑性に優れている れない

△:かなりのクラックが見られるが塗膜の剥がれは見ら れない

×:塗膜の剥がれが見られる

密着性: JIS K-5400 8.5.2(199 0) 碁盤目テープ法に準じて、試験塗板の塗板面に1. 5mm×1.5mmのマス目を100個作成し、その表面に 粘着セロハンテープを貼着し、急激に剥がした後のマス 目の状態を以下の基準によって評価した。

* [0154]

◎: 剥離は全く認められない

〇:マス目のフチがわずかにとれる

△:マス目のフチ以外にもわずかに剥離が認められる

×: 著しい剥離が認められる

湯中硬度:試験塗板を200℃で1分間加熱した後、8 0℃の温水中に10分間浸漬し、80℃の温水中にて鉛 筆硬度を測定した。評価はJIS K-5400 8. 4.2(1990)におけるやぶれ法にて行った。

組成物について、下記方法にしたがってレベリング性の 試験を行った。

【0156】レベリング性:各塗料組成物を、ロールコ ート法(ナチュラル塗装)により乾燥膜厚が5 um とな るようにPET鋼板上に塗装し、塗装から紫外線照射ま でが0.5秒となる条件で紫外線照射を行って硬化させ たときの塗面外観を目視にて評価した。評価は下記基準 にしたがって行った。

[0157]

○: 塗面にロール目がわずかに見られるが、平滑性が良 好である

△: 塗面にロール目がかなり見られ、平滑性がかなり劣

×:塗面にロール目が顕著に見られ、平滑性が著しく劣

[0158] 【表1】

(A) 化合物A-1 40 40 30 40 20 60 25 40 60 60 60 92 5 文分 化合物A-2(*1) 20 20 20 5 20 20 20 20 20 4 20 文分 化合物B-1 20 20 20 20 25 5 20 20 20 4 20 (C) 化合物C-1 20 20 20 20 25 5 20 20 20 4 30 文分 化合物D-1 20 20 20 20 20 10 50 20 20 20 45 文分 化合物D-2(*4) 20 20 20 20 20 10 50 20 20 46 文分 化合物D-2(*4) 20 20 20 20 20 20 20 46 文分 化合物D-2(*4) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 46 文分 化合物D-2(*4) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	_						ダエ								
(A) 化合物A-1 40 40 30 40 20 60 25 40 60 60 60 92 5 次分 化合物A-2(*1) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 4 20 次分 化合物B-1 20 20 20 20 20 25 5 20 20 20 20 4 20 次分 化合物B-2(*2) 20 20 20 20 25 5 20 20 20 20 4 30 次分 化合物B-2(*3) 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30			実 施 例					比 較 例							
成分 化合物A-2 (*1) 20 20 20 5 20 20 20 4 20 次分 化合物B-1 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 4 20 20 次分 化合物B-2 (*2) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 4 30 20 分 化合物C-1 20 20 20 20 20 20 20 20 20 45 20 分 化合物D-2 (*4) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	_		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
(B) 化合物B-1 20 20 20 20 5 20 20 20 4 20 (C) 化合物C-1 20 20 20 20 20 20 20 20 20 4 30 (D) 化合物C-2(*3) 30 30 30 30 45 45 45 45 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46	(A)	化合物 A - 1	40	40	30	40	20	60	25	40	60	60	60	92	5
成 分 化合物B-2 (*2) 20 20 25 5 20 20 20 4 30 次 分 化合物C-2 (*3) 30 30 30 45 46物D-2 (*4) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 45 45 45 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46 46	成 分	化合物 A-2(*1)					20								
(C) 化合物C-1 20 20 20 20 25 5 20 20 20 4 30 (D) 化合物C-2(*3) 30 30 20 20 10 50 20 20 20 45 (D) 化合物D-1 20 20 20 20 10 50 20 20 20 45 株式分 化合物D-2(*4) 20 20 20 10 50 20 20 20 45 株式分 化合物D-2(*4) 20 20 20 10 50 20	(B)	化合物 B-1	20		20	20	20	5	20	20		20	20	4	20
及 分 化合物 C-2 (*3) 30 30 45 45 45 45 45 46 46 47 47 47 47 47 47 47 47 47 47 47 47 47	成分	化合物 B-2(*2)		20									-	1	
(D) 化合物D-1 20 20 20 20 10 50 20 20 20 45 投分 化合物D-2(*4) 20 20 10 50 20 20 45 株園合体-1 (*5) 10	(C)	化合物 C - 1	20	20		20	20	25	5	20	20		20	4	30
及 分 化合物D-2 (* 4) 20	成 分	化合物 C-2 (*3)			30										\vdash
大阪合体-1 (*5)	(D)	化合物 D-1	20	20	20		20	10	50	20	20	20			45
トイラキュアUVI-6990 6 8 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	成 分	化合物 D-2(*4)				20									
活防酸エステルワックス a 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5	共重合体-1 (*5)									10					
は 分類硬度 F H H H F H 2H H H H H B B HB 財務 H	サイラニ	+27UVI-6990	6	6	6	6	Б	6	6	6	6	6	6	6	6
対策硬度 F N H H F H 2H H H B 2B B HB 対衝撃性 O O O O O O O O O A × O E 着性 O O O O O O O O A A O O X 場中硬度 F F F F H B F F H F B 4B 3B B B B B B B B B B	脂肪酸エステルワックスa		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
新衝撃性	ベインタッドM		0.2	D. 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
験 結 報 中硬度 F F F HB F F H F B 4B 3B B	1.0	鉛筆硬度	F	Н	Н	H	F	H	2H	Н	Н	НВ	2B	В	НВ
結果中硬度 F F F HB F F B 4B 3B B		耐衝擊性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	×	0
果 海中硬度 F F F HB F F B 4B 3B B		密着性	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	Δ	0	0	×
		湯中硬度	F	F	F	F	НВ	F	F	H	F	В	4B	3B	В
	**	レベリング性	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	0	0	Δ	0